

# L'INSAPONIFIABLE DE L'HUILE D'AVOCAT

par C. PAQUOT

Centre national de la Recherche scientifique THIAIS

## L'INSAPONIFIABLE DE L'HUILE D'AVOCAT

par C. PAQUOT (CNRS)

*Fruits*, Feb. 1971, vol. 26, n° 2, p. 129-132.

RESUME - L'étude de la composition de l'insaponifiable des huiles d'avocat, qui représente de l'ordre de 1 pour 100 de celles-ci, a jusqu'ici donné lieu à peu de publications. Toutefois cette composition semble dépendre de la nature même des fruits de départ, de leur origine, et des procédés technologiques utilisés.

La quantité appréciable des tocophérols présents peut expliquer la stabilité relative de l'huile. En outre les 4 groupes usuels des constituants des insaponifiables ont été mis en évidence, et certains de ceux-ci identifiés : hydrocarbures aliphatiques de C16 à C32 saturés et squalène, alcools aliphatiques, alcools terpéniques, enfin stéroïdes dont le plus important est le  $\beta$  sitostérol. Parmi ces groupes certains représentants restent à identifier.

Enfin un polyol non saturé en C17 a été mis en évidence.

### Définition de l'insaponifiable

En tout premier lieu il paraît nécessaire de rappeler la définition exacte de l'insaponifiable d'un corps gras. Dans la Norme française AFNOR T 73 000 (reprise à l'échelle internationale par l'I. S. O.) on lit :

Insaponifiable : ensemble des constituants insolubles dans l'eau, qui ne sont pas susceptibles d'être modifiés par la réaction de saponification en donnant un sel.

Note. En pratique, et pour les déterminations analytiques : ensemble des produits présents dans la substance analysée qui, après saponification de celle-ci par un hydroxyde alcalin et extraction par un solvant spécifié, restent non volatils dans les conditions opératoires décrites.

La première phrase, définition scientifique, est la transcription de l'étymologie du mot "insaponifiable". Par contre la Note décrit la technique de dosage de l'insaponifiable, telle qu'elle est utilisée, et normalisée, depuis longtemps.

Il y a donc une différence notable entre l'insaponifiable scientifique et l'insaponifiable analytique. Un exemple particulièrement net de cette différence est celui des cires. Celles-ci sont des esters d'acides aliphatiques à longue chaîne et de monoalcools aliphatiques à longue chaîne. Elles sont donc insaponifiables, mais les alcools obtenus, insolubles dans les conditions opératoires indiquées, sont considérées comme insaponifiables au sens analytique, et ils représentent de l'ordre de 50 p. cent du produit de départ. Il y a donc là une difficulté de nomenclature.

### L'insaponifiable de l'huile d'avocat

Dans la présente étude nous examinerons l'insaponifiable de l'huile d'avocat, au sens usuel du terme, c'est-à-dire l'ensemble des corps que l'on extrait après saponification, donc après modification des fonctions esters.

Depuis une quinzaine d'années les chercheurs ont beaucoup travaillé le problème des insaponifiables des corps gras qui étaient très mal connus auparavant. De très nombreuses huiles et graisses, végétales et animales, ont été étudiées. Mais le cas de l'avocat n'a fait, sauf erreur ou omission, que l'objet de deux publications fragmentaires, l'une en 1966 de C. PAQUOT et M. TASSEL (1), l'autre en 1967 de l'équipe de G. JACINI à Milan (2), auxquelles il convient d'ajouter les travaux inédits des Laboratoires Pharmascience ; nous remercions ceux-ci de nous avoir permis de faire état de leurs résultats.

La définition donnée plus haut indique comment on obtient l'insaponifiable : saponification de l'huile par une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium, dilution, puis extraction de la solution hydroalcoolique de savon par un solvant. Les méthodes normalisées de dosage imposent comme solvant l'héxane, ou l'oxyde d'éthyle. En pratique à l'échelle industrielle d'autres solvants peuvent être préférés, le dichloréthane notamment, car ininflammable.

L'huile d'avocat contient de l'ordre de 1 p. cent d'insaponifiable (dosage analytique), tandis que l'extraction industrielle en fournit de 3 à 4 p. cent, d'une part parce que le dichloréthane peut dissoudre plus de corps que l'héxane, d'autre part parce que la saponification n'est pas totale (l' "insaponifiable" ainsi obtenu contient par suite un peu de constituants saponifiables).

Quoiqu'il en soit les expériences montrent que l'insaponifiable obtenu est extrêmement variable, fonction de l'origine géographique et de la variété botanique. Ces dernières ne sont d'ailleurs pas indiquées par les auteurs cités, qui ont travaillé à partir d'huiles et non de fruits. Ainsi nous avons obtenu les résultats suivants :

Huile d'avocat de	Insaponifiable Intervalle de fusion	Stérols, en p. cent de l'insaponifiable	Tocophérols, en mg/100 g d'huile
Californie	75-85°C	45	158
Israël	45-50°C	14	110

Notons la présence de tocophérols en quantité importante pour une huile végétale, ce qui explique la stabilité de l'huile et de son insaponifiable, puisque les tocophérols sont d'excellents antioxygènes.

### Fractionnement

Pour aller plus loin dans l'étude de l'insaponifiable, il est nécessaire de le fractionner, et les techniques de choix, devenues classiques maintenant, sont la chromatographie, notamment sur colonne d'alumine et en couche mince de silice. On obtient ainsi au moins 4 groupes de constituants : hydrocarbures, alcools aliphatiques, alcools terpéniques et stérols.

Là encore les variations de composition sont nettes, comme le montre le tableau suivant :

Auteurs - Origine de l'huile	Composition de l'insaponifiable, en p. cent			
	Hydrocarbures	Alcools aliphatiques	Alcools terpéniques	Stérols
Paquot Californie	20	3	30	45
Jacini Amérique n° 1	15	25	15	42
Jacini Amérique n° 2	5	5	15	70
Jacini Afrique	5	8	40	40

Il est par suite tout à fait regrettable que nous n'ayons pas plus de précisions sur la variété botanique, le lieu de culture, la technique d'extraction de l'huile. Et le seul résultat indiscutable est que ces points ont une importance capitale sur la constitution exacte de l'insaponifiable obtenu. Des études précises restent donc à entreprendre.

#### Les diverses fractions de l'insaponifiable

Malgré ces imprécisions les chercheurs ont poussé plus loin leur travail et examiné en détail chacun des groupes de corps ainsi obtenus. La technique utilisée est alors la chromatographie en phase gazeuse.

La fraction hydrocarbures est un mélange très complexe contenant des hydrocarbures saturés de C<sub>16</sub> à C<sub>32</sub> en proportions relatives variables d'un échantillon d'insaponifiable à l'autre, l'hydrocarbure prépondérant étant le plus souvent celui en C<sub>22</sub>. Parmi les hydrocarbures non saturés, le squalène est le principal. Enfin des constituants ont été mis en évidence, mais non encore identifiés, qui s'autoxydent très rapidement et semblent être polyéthyléniques.

Le groupe des alcools aliphatiques est aussi très complexe : nous avons mis en évidence de 20 à 25 composés différents. Mais ce groupe étant pondéralement peu important, il est difficile d'identifier les constituants. Toutefois deux alcools au moins ont été nettement définis, ceux en C<sub>12</sub> et en C<sub>21</sub>. Nous avons signalé que le constituant majoritaire de ce groupe est un corps qui, en chromatographie en phase gazeuse, sort entre les alcools linéaires en C<sub>16</sub> et C<sub>18</sub>, sans toutefois pouvoir l'identifier. JACINI a confirmé ce point.

Parmi les alcools terpéniques, on retrouve ceux habituellement présents dans les divers insaponifiables ; le plus important est le 24-méthylène-cycloartanol, puis par importance décroissante on trouve le cycloarténol, le butyrospermol et le β-amyrine. Enfin nous avons mis en évidence un constituant terpénique à fonction alcool, mais probablement diterpénique, au lieu de triterpénique comme les autres. La constitution de celui-ci est encore inconnue.

Quant aux stérols, le constituant principal est le β-sitostérol, très courant d'ailleurs dans les insaponifiables des huiles végétales. Il représente de l'ordre de 80 p. cent des stérols de l'insaponifiable d'avocat. Les autres stérols présents sont le campestérol, quelquefois le stigmastérol en faibles quantités, et dans certains échantillons un peu de cholestérol. On trouve en outre, pour environ 10 p. cent, ordre de grandeur à peu près constant dans tous les échantillons analysés, un stérol qui, en chromatographie en phase gazeuse, sort légèrement après le β-sitostérol, donc qui présente un temps de rétention assez élevé. Mais sa structure est inconnue pour le moment.

Enfin il est important de signaler un dernier constituant mis en évidence par les chimistes des Laboratoires Pharmascience dans l'insaponifiable extrait au dichloréthane. En effet celui-ci, lorsqu'il est remis en solution dans l'héxane pour les chromatographies sur colonne ou en couche mince, laisse un résidu insoluble représentant 10 à 20 p. cent de l'insaponifiable total. Un examen plus précis de cet insoluble montre qu'il s'agit vraisemblablement d'un polyol en C<sub>17</sub> qui serait :



polyol dont l'acétate primaire a été mis en évidence très récemment par des Israéliens (3, 4, 5) dans la pulpe d'avocat. Or il est évident que cet acétate est saponifié au cours de la saponification et que l'alcool libéré sera extrait par le dichloréthane, mais pas par l'héxane, car trop polaire. Indiquons en outre que ces Israéliens ont aussi identifié dans la pulpe d'avocat l'acétate de l'alcool correspondant au précédent où la liaison éthylénique est remplacée par une liaison acétylénique, les diacétates en 1 et en 4 de ces deux alcools, et des composés voisins, cétoniques et furaniques.

Mais la présence même de ces divers composés dans la pulpe d'avocat, puis dans l'huile, et enfin des alcools libres dans l'insaponifiable, conduit à faire un rapprochement avec d'autres composés chimiques de structure voisine, à savoir certaines phéromones (6), et par suite à se demander si ceux-ci ne sont pas responsables de certaines activités biologiques de l'huile d'avocat. En effet certaines phéromones, tel le gyptol, sont des acétates d'alcools aliphatiques non saturés ayant de 12 à 18 atomes de carbone.

### Conclusions

Bien que, la présente étude le montre, nos connaissances scientifiques sur la constitution de l'insaponifiable de l'huile d'avocat soient encore fragmentaires, certaines conclusions peuvent être tirées.

1°) L'insaponifiable d'avocat contient divers constituants classiques identifiés, comme certains stérols et le squalène, des constituants non encore identifiés des groupes classiques, tel un stérol, un alcool aliphatique, et enfin des constituants fort peu courants, le triol en C<sub>17</sub> cité par exemple.

2°) Cet insaponifiable a une composition très variable, tant qualitativement que quantitativement, ces variations étant fonction, semble-t-il, de l'origine géographique, de la variété botanique, et peut-être des traitements industriels.

3°) La dernière conclusion est une interrogation. Quel est le constituant, ou l'association de constituants, qui est responsable des propriétés cosmétologiques, dermatologiques et thérapeutiques de l'huile d'avocat et de son insaponifiable ? Le chimiste peut émettre une hypothèse pour répondre à cette question : serait-ce le stérol inconnu, ou les triols non saturés en C<sub>17</sub> tout à fait particuliers (au moins en l'état actuel de nos connaissances) de cet insaponifiable ?

Et tout ceci conduit à émettre le souhait que l'insaponifiable de l'huile d'avocat soit étudié systématiquement, que tous les constituants en soient identifiés et dosés, que les corrélations nécessaires soient effectuées entre des résultats et les diverses conditions d'obtention de l'huile (lieu de récolte, variété botanique, traitements industriels divers entre le fruit et l'insaponifiable), et aussi avec les propriétés thérapeutiques, ceci dans le but final de mettre en évidence le composé, ou l'association de composés effectivement actifs.

### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - PAQUOT (C.) et TASSEL (M.). *Oléagineux*, 1966, 21, 453.
- 2 - FEDELI (E.), LANZANI (A.) et JACINI (G.). *Riv. Ital. Sost. Gras.*, 1967, 44, 519.
- 3 - KASHMAN (Y.), NEEMAN (I.) et LIFSHITZ (A.). *Tetrahedron*, 1969, 25, 4617.
- 4 - KASHMAN (Y.), NEEMAN (I.) et LIFSHITZ (A.). *Israel J. Chem.*, 1969, 7, 173.
- 5 - KASHMAN (Y.), NEEMAN (I.) et LIFSHITZ (A.). *Tetrahedron*, 1970, 26, 1943.
- 6 - PAQUOT (C.). *Riv. Ital. Sost. Gras.*, 1970, 47, 296.

